

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

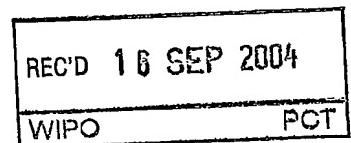
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-183187

[ST. 10/C]: [JP2003-183187]

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

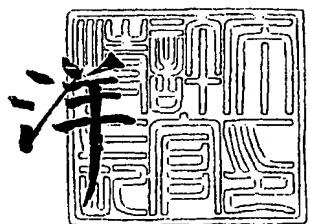


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00581
【提出日】 平成15年 6月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 29/14
H01B 1/22

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 落谷 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 坂下 勝章

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペースト

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単位の含有量が1～20モル%、及びケン化度が80モル%以上の、変性ポリビニルアルコールがアセタール化されてなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする導電ペースト用バインダー樹脂。

【請求項2】 変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が40～75モル%であることを特徴とする請求項1記載の導電ペースト用バインダー樹脂。

【請求項3】 エチレン単位の含有量が1～20モル%、及びケン化度が80モル%以上の変性ポリビニルアルコールが、ブチルアルデヒド又はアセトアルデヒドによってアセタール化されてなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の導電ペースト用バインダー樹脂。

【請求項4】 請求項1～3何れか1項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂及び金属材料を含有することを特徴とする導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は種々の電子機器に使用される積層部品の電極形成材料、特に積層セラミックコンデンサにおける内部電極形成材料として好適に使用される、導電ペースト、及びこの導電ペーストに用いられるバインダー樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器に搭載される電子部品の小型化、積層化が進んでおり、多層回路基板、積層コイル、積層コンデンサ等の積層型電子部品が広く使用されている。

その内の、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造されている。

先ず、ポリビニルブチラール樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。このスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーティング等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、またはSUSプレート等の支持体面に流延して、これを加熱等により、溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

【0003】

次に、上記グリーンシート上に、内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得て、この積層体中に含まれるバインダー樹脂成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

【0004】

この場合、内部電極形成用ペーストは、通常、主に電極を構成するパラジウムやニッケル等の金属材料と塗布するセラミックグリーンシート表面に適合する有機溶剤とバインダー樹脂とで構成される。

また、有機溶剤としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂をバインダー樹脂として用いたグリーンシートの場合は、一般に、 α -テルピネオールが使用されており、更に、バインダー樹脂としては、例えばエチルセルロースが広く使用されていた（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】

特公平3-35762号公報（特許請求の範囲等）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、本発明者等の検討によれば、上記エチルセルロースを内部電極形成用の導電ペースト用バインダー樹脂として用いた場合、ポリビニルブチラール樹脂

をバインダー樹脂として用いたグリーンシートとの接着性が劣る為、いわゆるデラミネーションと呼ばれる層間剥離が発生し易く、また、エチルセルロース自体の熱分解性が劣るため、上記積層体を脱脂処理した場合、焼成後にカーボン成分が残留し、電気特性を損なうといった問題点があった。

【0007】

また、ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂を上記導電ペースト用バインダー樹脂として用いて、スクリーン印刷等によりペーストを印刷する場合、糸引きや目詰まりといった問題を生じ、結果的に版離れが悪くなったり、厚み精度が落ちたりして、パターンを鮮明に描画できずに生産歩留まりを低下させるといった問題点があった。

【0008】

本発明は、上記導電ペースト用バインダー樹脂や導電ペーストに関して本発明者等が知見した問題点を解決すべく完成されたもので、その目的は、グリーンシートとの接着性、及び熱分解性に優れる導電ペースト用のバインダー樹脂、及び糸引きや目詰まりを生じない、印刷適性に優れた導電ペーストを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は、エチレン単位の含有量が1～20モル%、及びケン化度が80モル%以上の、変性ポリビニルアルコールがアセタール化されてなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とするものである。

また、本発明の導電ペーストは、請求項1～3何れか1項記載の変性ポリビニルアセタール樹脂及び金属材料を含有することを特徴とするものである。

【0010】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0011】

本発明に用いられる変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルとエチレンの共重合体をケン化することにより得られるものである。

ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられ、経済的な観点から酢酸ビニルが好ましく用いられる。

エチレン単位の含有量は1～20モル%であることが必要であり、さらには2～15モル%であることが好ましい。

エチレン単位の含有量が1モル%未満の場合は、導電ペースト用バインダー樹脂として用いた場合の熱分解性の効果が顕著に発現せず、20モル%を超える場合は、上記変性ポリビニルアルコールの水溶性が低下するため変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化反応が困難になったり、あるいは、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が悪くなり、ペースト作製に支障が出たり、経時粘度安定性が悪くなることがある。

【0012】

上記変性ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で、更にエチレン性不飽和单量体を共重合したものであっても良い。

このようなエチレン性不飽和单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系单量体とエチレンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0013】

また、上記変性ポリビニルアルコールはエチレンのみによる変性が最も好まし

い。該変性ポリビニルアルコールは水溶性である点、また、これを使用してアセタール化された変性ポリビニルアセタール樹脂溶液の経時粘度安定性の点などから、エチレン以外のコモノマーにより上記変性ポリビニルアルコールをさらに変性する場合には、前記コモノマーの含有量は2.0モル%未満が好ましい。

【0014】

また、上記変性ポリビニルアルコールのケン化度は、80モル%以上であることが必要である。これは80モル%未満では、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難になるためである。

【0015】

上記変性ポリビニルアルコールを使用する場合、エチレン単位の含有量が1～20モル%の範囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが必要であるが、エチレン単位の含有量が1～20モル%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、あるいは、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して使用し、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のエチレン単位の含有量が1～20モル%となるようにしても良い。

また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、あるいは、ケン化度80モル%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80モル%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、ケン化度を80モル%以上に調整してから使用しても良い。

【0016】

本発明において用いられる変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することによって得られる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加し、公知の方法でアセタール化反応を行うことによって合成することができる。

【0017】

変性ポリビニルアルコールのアセタール化に用いるアルデヒドとしては、特に限定されず、例えばホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。

特に、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好ましく用いられる。

これらのアルデヒドは単独で或いは二種以上を組み合わせて用いられる。

【0018】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で40～75モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。逆に、全アセタール化度が75モル%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靭性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

本発明におけるアセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を計算した。

【0019】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定はされないが、300～2400の範囲であることが好ましい。重合度が300未満ではペースト印刷時の塗膜強度がなく、クラック等が入り易く、逆に重合度が2400を超えるとペースト粘度が高くなりすぎ、ハンドリング性を低下させるおそれがある。

【0020】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の製造方法の一例を、より具体的に説明する。

先ず、上記変性ポリビニルアルコールを水に溶解させる。

次いで、塩酸のような酸触媒の存在で、前記のアセタール化度を与えるように、所定量のアルデヒド、好ましくはアセトアルデヒド又はブチルアルデヒドと反応させた後、水酸化ナトリウム等のアルカリで中和し、水洗、乾燥を行うことによって、目的とする変性ポリビニルアセタール樹脂を得るのである。

【0021】

本発明の導電ペーストは、主に、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂、金属材料及び有機溶剤により構成される。

金属材料としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅等の導電性の高い金属の粉末の他、各種合金が使用され、これらは単独、または2種類以上を組み合わせて用いてもかまわない。

また、上記有機溶剤としては、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂を溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば、 α -テルピネオール、ブチルカルビトール等のカルビトール類やブチルセロソルブ等のセロソルブ類等が挙げられる。

【0022】

本発明の導電ペーストは、これらをブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合することにより得られる。この際、本発明の効果を損なわない程度に、適宜、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0023】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂としては、エチレン含有量1～20モル%、及びケン化度が80モル%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した上記変性ポリビニルアセタール樹脂そのものをそのまま使用してもよく、又はこの樹脂を含有するとともに、本発明の効果を損なわない範囲で上記変性ポリビニルアセタール樹脂と他のバインダー樹脂、例えば、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を適宜組合せて使用してもかまわない。このような場合、例えばポリビニルブチラールのようなポリビニルアセタ

ル樹脂との組合せでは、糸引き性の観点から上記変性ポリビニルアセタール樹脂の混合量としては30重量%以上が望ましい。

【0024】

また、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂の使用量としては、使用する金属材料100重量部に対して、3～25重量部が好ましく、さらには5～15重量部が好ましい。3重量部未満では、ペーストの成膜性能が劣り、25重量部を越えると脱脂・焼成後のカーボン成分が残留しやすくなる。

【0025】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

尚、実施例、及び比較例中の性能評価（熱分解性、接着性、スクリーン印刷性）は下記の方法により行った。

1. 热分解性、及び接着性：

1) 樹脂の熱分解性（熱分解残渣）

導電ペースト作製用のバインダー樹脂10mgを、窒素雰囲気中で昇温速度10℃/分で常温から700℃まで加熱した時の熱分解残渣量を計測した。

2) グリーンシートの熱分解性

5cm角の導電ペースト層を形成したグリーンシートを100枚積重ね、温度70℃、圧力14.7MPa、10分間の熱圧着条件で圧着し、グリーンシートの積層体を得た。

次に、このグリーンシートを窒素雰囲気で、昇温速度3℃/分で450℃まで昇温し、5時間保持後、更に昇温速度5℃/分で1350℃まで昇温し、10時間保持してセラミック焼結体を得た。この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど50層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、以下の3段階で評価した。

判定（グリーンシートの熱分解性）

○： 均一に焼結されており、セラミックパウダー以外のものはない

△： シート内に黒色の点状のものが一部まれに確認される

×： シート内に黒色の点状のものがかなり多く確認される

3) グリーンシートの接着性

また、上記電子顕微鏡での観察時に、セラミック（グリーンシート）層と導電（ペースト）層とのデラミネーションの有無を同時に観察し、接着性の評価とした。

判定（接着性）

○： デラミネーションなし

×： デラミネーションあり

2. スクリーン印刷性：

300メッシュのポリエスチル版を用いて、20本/cmのラインパターンを連続して印刷し、印刷に不具合が発生した時の印刷回数をカウントした。

【0026】

(実施例1)

(変性ポリビニルアセタール樹脂の合成)

重合度1700、エチレン単位の含有量10モル%、ケン化度88モル%の変性ポリビニルアルコール（エチレンと酢酸ビニルエステルとの共重合体をケン化して得られた）193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を30℃にて、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆（ジメチルスルホキサイド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてブチラール化度を測定したところ、ブチラール化度は65モル%であった。

【0027】

(導電ペーストの作製)

続いて、導電材料としてニッケル粉を用いて導電ペーストを作製した。

ニッケル粉（三井金属製「2020SS」、粒度分布（D50）0.42μm

) 100重量部とバインダー樹脂として上記変性ポリビニルアセタール樹脂7重量部、及び溶剤として α -テルピネオール60重量部を混合した後、三本ロールで混練してニッケルペーストを得た。

【0028】

(グリーンシートの作製)

ポリビニルブチラール樹脂(エスレックB「BM-S(重合度800、ブチラール化度73モル%)」、積水化学工業社製)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解した。さらに、この樹脂溶液に可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。

こうして得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-03(平均粒径0.3μm)」)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。

このスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約5μmになるように塗布し、常温で1時間風乾し、さらに熱風乾燥機によって、80℃で3時間、続いて120℃で2時間乾燥させてグリーンシートを得た。

【0029】

(導電ペーストの印刷及び積層体の作製)

上記グリーンシートの片面に先に調整したニッケルペーストを乾燥後の厚みが約2μmになるように、スクリーン印刷法により印刷し、乾燥させてニッケル層を形成した。

得られたニッケル層が形成されたグリーンシートを5cm角に切断し、100枚積重ねて、温度70℃、圧力14.7MPaにて、10分間熱圧着させてグリーンシートの積層体を得た。

この積層体を焼結させてグリーンシートの熱分解性の評価を行い、また、デラミネーションの有無を観察した。その結果を表1に示した。

【0030】

(実施例2)

重合度1000、エチレン単位の含有量10モル%、ケン化度88モル%の変

性ポリビニルアルコールを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、変性ポリビニルアセタール樹脂の合成、導電ペーストの作製、グリーンシートの作製、導電ペーストの印刷及び積層体の作製を行った。

評価結果を表1に示した。

【0031】

(実施例3)

重合度800、エチレン単位の含有量10モル%、ケン化度88モル%の変性ポリビニルアルコールを用いて変性ポリビニルアセタール樹脂を合成し、この樹脂とポリビニルブチラール樹脂（積水化学工業社製、エスレックB「BM-S」）との重量比6：4の混合樹脂を用いて導電ペーストを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、更に、グリーンシートの作製、導電ペーストの印刷及び積層体の作製を行った。

評価結果を表1に示した。

【0032】

(実施例4)

重合度600、エチレン単位の含有量5モル%、ケン化度93モル%の変性ポリビニルアルコールを用いて変性ポリビニルアセタール樹脂を合成し、アセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドの重量比で2：1の混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、更に、グリーンシートの作製、導電ペーストの印刷及び積層体の作製を行った。

評価結果を表1に示した。

【0033】

(比較例1)

導電ペーストバインダー樹脂として、エチルセルロース（ダウケミカル社製「STD型」）を用いて導電ペーストを作製し、このものを用いて積層体を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

評価結果を表1に示した。

【0034】

(比較例2)

導電ペーストバインダー樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学工業社製、エスレックB「BM-S」）を用いて導電ペーストを作製し、このものを用いて積層体を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

評価結果を表1に示した。

【0035】

(比較例3)

導電ペーストバインダー樹脂として、アクリル樹脂（ローム&ハース社製「B-66（メチルメタクリレート及びブチルメタクリレートの共重合体）」）を用いて導電ペーストを作製し、このペーストを用いて積層体を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

評価結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

性能評価	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
樹脂の熱分解性 (熱分解残渣量) %	0.05	0.08	0.10	0.05	3.4	2.5	0.0
グリーンシート	熱分解性	○	○	○	○	△	×
	接着性	○	○	○	○	×	○
スクリーン印刷性	>100	>100	>100	>100	>100	<10	>100

【0037】

【発明の効果】

本発明は上述の通り構成されており、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は熱分解性に優れているとともに、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするグリーンシートとの接着性、及び、スクリーン印刷時に糸引きや目詰まり

といった不具合を生じない印刷適性、に優れる導電ペーストを提供することができる。

また、本発明の導電ペーストは本発明の導電ペースト用バインダー樹脂及び金属材料を含むものであるので、上記優れた効果を奏することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 グリーンシートとの接着性、及び熱分解性に優れる導電ペースト用のバインダー樹脂、及び糸引きや目詰まりを生じない、印刷適性に優れた導電ペーストを提供することにある。

【解決手段】 エチレン単位の含有量が1～20モル%、及びケン化度が80モル%以上の、変性ポリビニルアルコールがアセタール化されてなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する導電ペースト用バインダー樹脂、及び上記変性ポリビニルアセタール樹脂及び金属材料を含有する導電ペースト。

【選択図】 なし

特願 2003-183187

出願人履歴情報

識別番号 [000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
氏名 積水化学工業株式会社